

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08081592 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 03 . 96**

(51) Int. Cl. **C08L 23/12**
C08K 5/098
C08K 5/527

(21) Application number: **06220070**

(22) Date of filing: **14 . 09 . 94**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

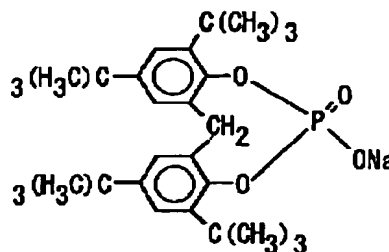
(72) Inventor: **HIROZAWA TAKUMI**

(54) **COLORED POLYPROPYLENE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a compsn. capable of forming a colored molded product excellent in flexural strength and gloss without causing defective molding by dispersing a compsn. comprising a pigment, polypropylene, an organophosphoric acid salt nucleating agent and a calcium salt of fatty acid in polypropylene to be colored.

CONSTITUTION: A colorant compsn. comprising (a) a pigment, (b) polypropylene having a melt flow rate(MFR) of at least 10g/10min, (c) an organophosphoric acid salt uncleating agent and (d) a calcium salt of fatty acid is dispersed in polypropylene to be colored. Highly crystalline polypropylene is pref. used. A salt of a substd. bisphenol phosphate is pref. as the component (c). Among others, a compd. of the formula is pref. used. The calcium salt (d) is used as a dispersant for the pigment. A calcium salt of a fatty acid suitably having a linear 8-20C alkyl group is pref. as the component (d), a representative suitable example of which is calcium stearate.



COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81592

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/12	K F M			
C 0 8 K 5/098	K E P			
5/527				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-220070

(22) 出願日 平成6年(1994)9月14日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 広沢 拓身

大阪府吹田市南高浜町3-9-101

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

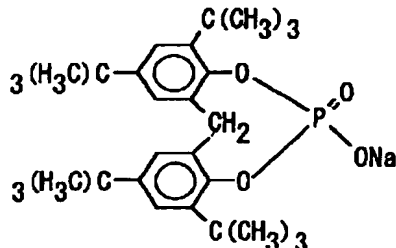
(54) 【発明の名称】 着色されたポリプロピレン組成物

(57) 【要約】

【構成】 顔料 (a)、メルトフローレート (MFR) が $10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以上の高結晶性ポリプロピレン

(b)、

【化1】



の有機リン酸塩系造核剤 (c)、およびステアリン酸カルシウム塩 (d) を含んでなる着色剤組成物を、被着色用ポリプロピレン (e) に添加、分散させてなる着色されたポリプロピレン組成物。

【効果】 成形不良がなく、かつ曲げ強度、表面硬度等の物性に優れた着色成形物を与える。また、該着色成形物をリサイクルして成形しても、物性の低下がほとんどない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料 (a)、メルトフローレート (MFR) が10g/10min以上のポリプロピレン

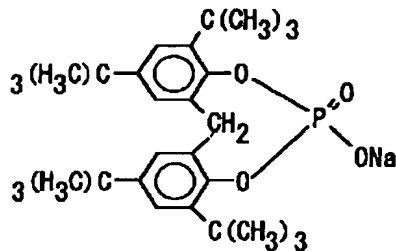
(b)、有機リン酸塩系造核剤 (c)、および脂肪酸のカルシウム塩 (d) を含んでなる着色剤組成物を、被着色用ポリプロピレン (e) に添加、分散させてなることを特徴とする着色されたポリプロピレン組成物。

【請求項2】 ポリプロピレン (b) が、高結晶性ポリプロピレンである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 有機リン酸塩系造核剤 (c) が、置換ビスフェノールリン酸エステル塩である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 置換ビスフェノールリン酸エステル塩として、下記構造式

【化1】



で示されるものを用いる請求項3記載の組成物。

【請求項5】 脂肪酸のカルシウム塩 (d) が、ステアリン酸カルシウムである請求項1記載の組成物。

【請求項6】 被着色用ポリプロピレン (e) が、高結晶性ポリプロピレンである請求項1記載の着色されたポリプロピレン組成物。

【請求項7】 着色剤組成物中における各成分の使用割合が、顔料 (a) 1~60重量%、MFRが10g/10min以上のポリプロピレン (b) 15~97重量%、有機リン酸塩系造核剤 (c) 1~15重量%、および脂肪酸のカルシウム塩 (d) 1~10重量%の範囲にある請求項1記載の組成物。

【請求項8】 リサイクルを伴う成形に供給できる成形材料である請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は顔料の分散性に優れ、ポリプロピレンの流動性や強度物性を損なわない着色剤組成物によって着色されたポリプロピレン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン用の着色剤マスターバッチを調製した場合、該マスターバッチのベース樹脂は、被着色用のポリプロピレンに均一に分散することが必要である。そのため、通常、該マスターバッチ中のベース樹脂にはポリエチレンやメルトフローレート (以下、MFRと略す) の高いポリプロピレンを使用するか、ある

2

いはポリプロピレンにポリエチレン系ワックスを添加し流動性を高める方法が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、流動性を高めたこれら着色剤マスターバッチを添加、分散させた着色ポリプロピレン成形材料では、該成形材料の結晶化温度も低下することになるため、シート等の押出成形やボトル等のブロー成形においてはドローダウンの問題が起こり易かった。これと同時に曲げ弾性率や表面硬度等の低下をもたらすことも多かった。熱変形温度や剛性を維持するためには、タルクや炭酸カルシウムの如きフィラーを充填しなくてはならないが、材料の軽量化を目指すことが重要な要素となっている現在では、この方法によるものはその用途が限定されるため不向きであった。一方、ドローダウンを防止するためには、MFRの比較的小さいポリプロピレンをマスターバッチのベース樹脂に使用しなければならないが、これではマスターバッチの分散性が低下するので、着色の均一性に問題があった。このようなことから、従来、これらの問題点を同時に解決したポリプロピレン用の着色剤は未だ存在しなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、顔料、ポリプロピレンに特定の造核剤と特定の分散剤を含有させてなる着色剤組成物を用いると、上記のような欠点がない着色ポリプロピレン組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち本発明は、顔料 (a)、メルトフローレート (MFR) が10g/10min以上のポリプロピレン (b)、有機リン酸塩系造核剤 (c)、および脂肪酸のカルシウム塩 (d) を含んでなる着色剤組成物を、被着色用ポリプロピレン (e) に添加、分散させてなることを特徴とする着色されたポリプロピレン組成物を提供するものである。

【0006】 着色剤組成物中で用いられる顔料 (a) には特に限定はなく、通常、ポリプロピレン樹脂の着色に使用できる有機顔料、無機顔料等のすべてを使用することができる。

【0007】 着色剤組成物中のベース樹脂に用いるポリプロピレン (b) は、着色対象である成形用ポリプロピレンに均一に分散させるために、MFRが10g/10min以上のものであることが必要である。前記のMFRを有するポリプロピレンであれば、例えばホモポリマー、ポリエチレンとのブロックコポリマーやランダムコポリマー、その他オレフィン系エラストマーとのコポリマー、及びこれらの樹脂とのブレンド等、いずれの形態のものでも使用可能である。なかでも、ポリプロピレンに高結晶性のものを用いているものの使用が好ましい。ここで、高結晶性のポリプロピレンとは、ポリプロピレ

10

20

30

40

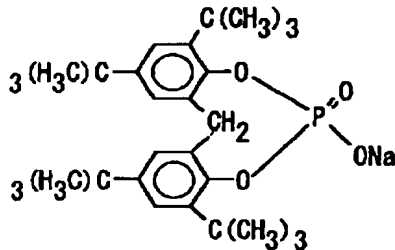
50

ンの立体規則性（アイソタクティシティ）で規定するならば、NMR法ペンタッド値で95%以上であり、結晶化度としては65%以上のポリプロピレンである。

【0008】また有機リン酸塩系造核剤（c）としては、置換ビスフェノールリン酸エステル塩が好ましく、置換基はt-ブチル基、カチオンはナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウムが好ましい。中でも、次の特定構造

【0009】

【化2】



【0010】を示す化合物1の使用が好ましい。更にまた脂肪酸のカルシウム塩（d）は、顔料の分散剤として用いるもので、脂肪酸としては炭素数が8~20の範囲のもの、好適には炭素数が8~20の範囲にある直鎖状アルキル基を有するカルボン酸カルシウム塩が好ましい。好適なもの代表例としてステアリン酸カルシウムが挙げられる。

【0011】前記説明した（a）、（b）、（c）および（d）からなる着色剤組成物の着色対象であるポリプロピレン（e）には、成形用として供給されている一般用ポリプロピレンや高結晶性ポリプロピレン等のいずれをも使用できる。好ましくは高結晶性ポリプロピレンを用いるとよい。

【0012】着色剤組成物中の各成分の含有比率としては、適宜な範囲でよいが、特に顔料（a）1~60重量%、ポリプロピレン（b）15~97重量%、有機リン酸塩系造核剤（c）1~15重量%および脂肪酸のカルシウム塩（d）1~10重量%の範囲にあることが好ましい。

【0013】本発明において用いる着色剤組成物には、前記した必須成分に加え、必要に応じて、各種の添加剤、例えば酸化防止剤、無機系充填剤、紫外線吸収剤、体質顔料等を添加してもよい。

【0014】本発明の着色剤組成物はマスターバッチの形態で供給される。このマスターバッチの製法としては、例えば顔料、ポリプロピレン、有機リン酸塩系造核剤及び脂肪酸のカルシウム塩とを混合した後、180℃以上の温度にて熔融混練し、更にペレタイザー等によってペレットに賦型する方法等が挙げられる。

【0015】このようにして得られたマスターバッチ *

*は、常法にしたがって被着色用のポリプロピレンで希釈され（混合され）、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形、射出成形等の如き成形に供される。希釈倍率に応じて、顔料濃度を設定すればよいが、一般には20倍から40倍の希釈倍率で使用し、最終成形品中の顔料濃度が0.1%から3%程度になるように設計することが好ましい。

【0016】前記した（a）、（b）、（c）、および（d）の必須成分を組み合わせた本発明の着色剤組成物を用いてポリプロピレンを着色することにより、ポリプロピレンの各種成形において、ドローダウン等の成形不良がなく、かつ曲げ強度や表面硬度及び光沢に優れた着色成形物がはじめて得られる。

【0017】また着色ポリプロピレン成形品を製造するにあたってその成形加工現場では、スプールランナーや不良成形品の発生、シートをカットした場合のシート縁に見られるような不用品の発生等が実際にはある。これら不用品を粉碎し、これらを再び成形機に供給する、いわゆるリサイクルを伴った成形加工が出来る成形材料への要望は非常に強いものがある。しかし通常のポリプロピレン用着色剤を使用したものでは、リサイクル成形すると物性の低下が著しく、使用に耐える成形品が得られなかった。ところが本発明の着色ポリプロピレン組成物では、このようなリサイクルを伴った成形によっても物性の低下がほとんどない成形品を得ることが出来、本発明組成物は再三の熟履歴に強く、リサイクル成形に適したすぐれた成形材料である。

【0018】本発明の着色ポリプロピレン組成物からなる成形品は、ポリプロピレン成形物を使用する各種分野において使用することができる。家庭用あるいは業務用の電機製品や物流資材、包装材等例えばエアコン、冷蔵庫、洗濯機、電話機、食器乾燥機、掃除機、コンテナ、シート、フィルム等のプラスチック製品への使用に適している。

【0019】

【実施例】次に、実施例によりこの発明を詳細に説明するが、本実施例は単に例示の為に記載するものであり、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0020】実施例1~4および比較例1~4 顔料（a）、ポリプロピレン（b）、造核剤（c）、および脂肪酸金属塩（d）として表1に示す化合物をそれぞれ所定量用い、ヘンシェルミキサーで混合した後、温度190℃の押出機を用いて熔融混練後、ペレットに賦型し、各着色剤マスターバッチを得た。

【0021】

【表1】

表-1 (着色剤マスターバッチの組成)

	顔料	濃度 (%)	PP	濃度 (%)	造核剤	濃度 (%)	脂肪酸 金属塩	濃度 (%)
実施例1	A1	10	D1	78	B1	9	C1	3
比較例1	A1	10	D1	87	-	0	C1	3
実施例2	A1	5	D3	87	B1	6	C1	2
実施例3	A2	20	D2	71	B1	6	C1	3
比較例2	A2	20	D2	71	B2	6	C1	3
比較例3	A2	20	D2	71	B3	6	C1	3
比較例4	A2	20	D2	71	B1	6	C2	3
実施例4	A2	30	D1	56	B1	9	C1	5

【0022】表-1において用いた各成分中の記号は以下を示す。

*顔料

A1: シアンプル-GNPT (大日本インキ化学工業株式会社製)

A2: 二酸化チタン-TC30 (BTP TIOXIDE LIMITED製)

*ポリプロピレン

D1: K5019 (高結晶ポリプロピレンホモリマー、MFR:12g/10min、チッソ株式会社製)

D2: K5330 (高結晶ポリプロピレンブロックリマー、MFR:30g/10min、チッソ株式会社製)

D3: K1008 (一般ポリプロピレンホモリマー、MFR:11g/10min、チッソ株式会社製)

*造核剤

B1: 置換ビスフェノールリン酸エステル塩 (前記した分子構造式を有する化合物1)

B2: パラ-tert-ブチル安息香酸トリスアルミニウム

B3: ジベンジリデンソルビトール

*脂肪酸金属塩

C1: ステアリン酸カルシウム

C2: ステアリン酸アルミニウム

【0023】(評価のための試験例A) 前記のマスターバッチ3部に対し、被着色ポリプロピレンとして高結晶ポリプロピレン「K5016」(ホモポリマー、MFR:6g/10min、チッソ株式会社製)97部を用い、210℃の射出成形機で物性試験測定用のテストピ*
40

*ースをそれぞれ作成した。

【0024】試験項目は、曲げ弾性率、熱変形温度、硬度について初期物性を測定した。加えて、シート加工におけるドローダウン性、マスターバッチの分散性及びリサイクル適性も調べた。この試験結果を表-2に示した。なお、試験した項目は以下の通りである。

【0025】(試験項目)

(1) 曲げ弾性率

ASTM D790による。

(2) 熱変形温度

ASTM D648による。

【0026】(3) 硬度

30 ASTM D785による。

(4) ドローダウン性

シート押出試験法による。

(評価基準) ◎: 優、○: 良、△: 可、×: 不可

【0027】(5) マスターバッチの分散性

円盤ホグレ試験法による。

(評価基準) ◎: 優、○: 良、△: 可、×: 不可

【0028】(6) リサイクル適性

3回のリサイクル成形を行い、その後の物性及び加工性を総合的に評価した。

(評価基準) ◎: 優、○: 良、△: 可、×: 不可

【0029】

【表2】

評価 (着色剤マスターバッチ3部、被着色ポリプロピレン97部)

	曲げ弾性率 kgf/cm ²	熱変形温度 ℃	ロックウェル硬度 Rスケール	ドロ- ダウン性	分散性	リサイクル 適性
実施例1	22000	80	110	◎	◎	◎
比較例1	21000	76	106	△	◎	○
実施例2	21500	79	110	◎	◎	◎
実施例3	22000	80	111	◎	◎	◎
比較例2	21800	78	109	△	◎	○
比較例3	21500	77	108	△	◎	○
比較例4	21800	76	108	×	◎	△
実施例4	22500	82	112	◎	◎	◎

【0030】実施例5および比較例5

顔料 (a)、ポリプロピレン (b)、造核剤 (c)、および脂肪酸金属塩 (d) として表-3に示す化合物をそれぞれ所定量用い、ヘンシェルミキサーで混合した後、*

* 温度190℃の押出機を用いて熔融混練後、ペレットに賦型し、着色剤マスターバッチを得た。

20 【0031】

【表3】

表-3 (着色剤マスターバッチの組成)

	顔料	濃度 (%)	PP	濃度 (%)	造核剤	濃度 (%)	脂肪酸金属塩	濃度 (%)
実施例5	A3	30	D3	60	B1	6	C1	4
比較例5	A3	30	D4	60	B2	6	C1	4

【0032】表-3において用いた各成分中の記号は以下を示す。

*顔料

A3: 弁柄190ED (戸田工業株式会社製)

*ポリプロピレン

D3: K1008 (一般ホリプロビレンホリマー、MFR:11g/10min、チソン株式会社製)

D4: K1011 (一般ホリプロビレンホリマー、MFR:0.9g/10min、チソン株式会社製)

D5: K7030 (一般ホリプロビレンホリマー、MFR:25g/10min、チソン株式会社製)

*造核剤

B1: 置換ビスフェノール系酸エステル塩 (前記した分子構造式を有する化合物1)

B2: パラ-tert-ブチル安息香酸ビスフェノール系塩

※ *脂肪酸金属塩

C1: ステアリン酸カルシウム

【0033】 (評価のための試験例B) このマスターバッチ各3部に対し、被着色ポリプロピレンとして高結晶ポリプロピレン「K5016」 (ホモポリマー、MFR:6g/10min、チソン株式会社製) 97部を用い、210℃の射出成形機で物性試験測定用のテストピースをそれぞれ作成した。

40 【0034】 試験項目は、曲げ弾性率、熱変形温度、硬度について初期物性を測定した。加えて、シート加工におけるドロダウニング性、マスターバッチの分散性及びリサイクル適性も調べた。この試験結果を表-4に示した。

【0035】

【表4】

評価 (着色剤マスターバッチ3部、被着色ポリプロピレン97部)

	曲げ弾性率 kgf/cm ²	熱変形温度 ℃	ロックウェル硬度 Rスケール	ドロー ダウン性	分散性	リサイクル 適性
実施例5	21800	80	110	◎	◎	◎
比較例5	21600	79	110	◎	×	◎

【0036】実施例6 * 温度190℃の押出機を用いて熔融混練後、ペレットに
顔料 (a)、ポリプロピレン (b)、造核剤 (c)、お 10 賦型し、着色剤マスターバッチを得た。
よび脂肪酸金属塩 (d) として表-5に示す化合物をそ 【0037】
れぞれ所定量用い、ヘンシェルミキサーで混合した後、* 【表5】

表-5 (着色剤マスターバッチの組成)

	顔料	濃度 (%)	PP	濃度 (%)	造核剤	濃度 (%)	脂肪酸 金属塩	濃度 (%)
実施例6	A3	20	D5	74	B1	3	C1	3

【0038】表-5において用いた各成分中の記号は以下を示す。

* 顔料

A3: 弁柄190ED (戸田工業株式会社製)

* ポリプロピレン

D5: K7030 (一般ポリアプロピレンロックホリマー、MFR:25g/10min、チソン株式会社製)

* 造核剤

B1: 置換ビスフェノールリン酸エステル塩 (前記した分子構造式を有する化合物1)

* 脂肪酸金属塩

C1: ステアリン酸カルシウム

【0039】(評価のための試験例C) このマスターバ

評価 (着色剤マスターバッチ3部、被着色ポリプロピレン97部)

	曲げ弾性率 kgf/cm ²	熱変形温度 ℃	ロックウェル硬度 Rスケール	ドロー ダウン性	分散性	リサイクル 適性
実施例6	20500	70	101	◎	◎	◎

【0042】

【発明の効果】本発明の着色ポリプロピレン組成物は、ポリプロピレンの各種成形において、ドローダウン等の成形不良がなく、かつ曲げ強度や表面硬度及び光沢に優★

※ ッチ3部に対し、被着色ポリプロピレンとして一般用ポリプロピレン「K1011」(ホモポリマー、MFR:0.9g/10min、チソン株式会社製)97部を用い、210℃の射出成形機で物性試験測定用のテストピースをそれぞれ作成した。

【0040】試験項目は、曲げ弾性率、熱変形温度、硬度について初期物性を測定した。加えて、シート加工におけるドローダウン性、マスターバッチの分散性及びリサイクル適性も調べた。この試験結果を表-6に示した。

30 【0041】

【表6】

★ れた着色成形物を与える。また、該着色成形物をリサイクルして成形しても、物性の低下がほとんどない成形物を与えることができる。